

Encapsulation of polymer-based solid state devices with inorganic materials

Publication number: CN1311976 (A)

Publication date: 2001-09-05

Inventor(s): NILSSON B [US]; BAILEY P [US]

Applicant(s): UNIAX CORP [US]

Classification:






- international: **H01L51/50; H01L51/52; H05B33/04; H01L51/50; H05B33/04;**
(IPC1-7): H05B33/00

- European: H01L51/52C; H05B33/04

Application number: CN19998009361 19990803

Priority number(s): US19980095155P 19980803

Also published as:

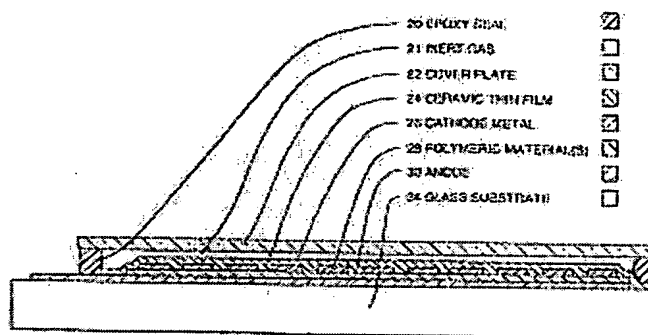
 CN1287636 (C)
 WO0008899 (A1)
 JP2002522884 (T)
 EP1121838 (A1)
 CA2337085 (A1)

more >>

Abstract not available for CN 1311976 (A)

Abstract of corresponding document: **WO 0008899 (A1)**

Methods for creating a protective seal (24) suitable for protecting polymer-based electronic devices, including light emitting diodes and polymer emissive displays, are disclosed together with the protected devices. The protective seal (24) includes one or more thin films of silicon nitride or other inorganic dielectric applied at a low temperature. One or more nonreactive metal layers may be present in the protective layer as well. Other embodiments are disclosed which include a protective cover over the protective layers. These protective layers provide encapsulation with sufficient protection from the atmosphere to enable shelf life and stress life polymer electronic devices that are adequate for commercial application.



Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H05B 33/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99809361.0

[43] 公开日 2001 年 9 月 5 日

[11] 公开号 CN 1311976A

[22] 申请日 1999.8.3 [21] 申请号 99809361.0

[30] 优先权

[32] 1998.8.3 [33] US [31] 60/095155

[86] 国际申请 PCT/US99/17635 1999.8.3

[87] 国际公布 WO00/08899 英 2000.2.17

[85] 进入国家阶段日期 2001.2.5

[71] 申请人 优尼爱克斯公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 B·尼尔森 P·拜利

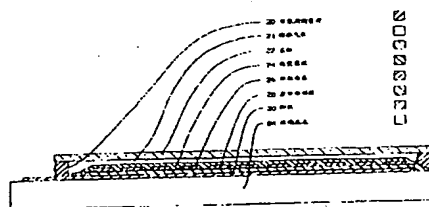
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 庞立志 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 9 页

[54] 发明名称 含无机材料的聚合物基固态装置的封装方法

[57] 摘要

公开了制造适于保护聚合物基电子装置的保护密封(24)的方法以及所保护的装置,所述装置包括发光二极管和聚合物发射显示器。保护密封(24)包括一种或多种在低温施加的氮化硅或其它无机电介质薄膜。一层或多层非反应性金属层也可存在于保护层中。公开的其它实施方案包括在保护层上的保护盖。这些保护层提供了足以防止大气危害的封装使适于工业应用的聚合物电子装置获得贮存期限和承受外界侵蚀寿命。



20. 权利要求 5 的装置，其中非反应性金属是在低于 400℃ 施加的。

21. 权利要求 5 的装置，其中非反应性金属和无机材料均是在低于 400℃ 施加的。

5 22. 保护发光装置的方法，所述发光装置包含夹在阴极和阳极之间的活性发光聚合物，所述方法包括用低温下施加的无机材料的封装层封装所述装置。

23. 权利要求 22 的方法，其中低温下施加的无机材料包括 IIIb 族或 IVb 族元素的氧化物或氮化物。

10 24. 权利要求 22 的方法，其另外包括用非反应性金属层外涂低温下施加的无机材料层的步骤。

25. 权利要求 22 的方法，其另外包括在无机材料层上连结一个保护板的步骤。

15 26. 权利要求 24 的方法，其另外包括含有位于装置和无机材料层之间的非反应性金属的低温下施加的涂层。

中的共轭高分子半导体的共混物也可用作聚合物 LED 中的活性层, 如 C. Zhang, H. von Seggern, K. Pakbaz, B. Kraabel, H.-W. Schmidt 和 A. J. Heeger 在 *Synth. Met.*, 62, 35 (1994) 中所述。同样有用的为包含两种或多种共轭聚合物的共混物, 如 H. Nishino, G. Yu, T-A Chen, R. D. Rieke 和 A. J. Heeger 在 *Synth. Met.*, 48, 243 (1995) 中所述。一般用作聚合物 LED 中活性层的材料包括半导体共轭聚合物, 更特别为可光致发光的半导体共轭聚合物, 而且还更特别为可光致发光且可溶并可从溶液中加工成均匀薄膜的半导体共轭聚合物。

在有机聚合物基 LED 领域, 已在该领域讲到使用较高逸出功金属作为阳极; 该高逸出功阳极用于将空穴注入半导体发光聚合物的另外的已被填充的 π -能带中。较低逸出功金属优选作为阴极材料; 该低逸出功阴极用于将电子注入半导体发光聚合物的另外的空 π^* -能带中。在阳极注入的空穴和在阴极注入的电子在活性层内重新辐射结合并发射光。适宜电极的标准由 I. D. Parker 在 *J. Appl. Phys.*, 75, 1656 (1994) 中详述。

用作阳极材料的适宜的较高逸出功金属为氧化铟/锡的透明导电薄膜 [J. H. Burroughs, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns 和 A. B. Holmes, 《自然》(*Nature*) 347, 539 (1990); D. Braun 和 A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* 58, 1982 (1991)]. 或者也可使用导电聚合物如聚苯胺 (“PANI”) 的薄膜, 如下列文献所证明的: G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri 和 A. J. Heeger, 《自然》(*Nature*) 357, 477 (1992); Y. Yang 和 A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* 64, 1245 (1994) 和美国专利申请 08/205, 519; Y. Yang, E. Westerweele, C. Zhang, P. Smith 和 A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* 77, 694 (1995); J. Gao, A. J. Heeger, J. Y. Lee 和 C. Y. Kim, *Synth. Met.*, 82, 221 (1996); Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon 和 A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* 70, 3191 (1997)。氧化铟/锡薄膜和导电的翠绿亚胺形式的聚苯胺薄膜是优选的, 因为作为透明电极两者均可使发自 LED 的光以可用水平从装置中发出。

用作阴极材料的适宜的较低逸出功金属为碱土金属如钙、钡、锶

围空气中引起装置的光输出显著降低。这些反应经常会导致这些装置的发光性能完全丧失，使得它们不能作为光源。许多已知的实现电子装置密封封装的方法要求在封装期间将装置加热超过 300℃。许多聚合物基发光装置不能适应这种高温。

5 现在我们已经发现了一种用于在低温封装聚合物发光装置的技术方法。该封装方法在装置和周围空气间提供了密封以隔绝其有害的潮气和氧。

本发明的封装方法是一种装置的总厚度没有因为封装装置而显著增加的方法。

10 如果需要，该方法可以比本领域已知方法更少的步骤进行。

根据本发明通过在低温将包含无机耐火材料如陶瓷例如氮化硅或氧化硅薄膜沉积到存在于装置结构中的反应性阴极上而保护整个装置。在一个优选的实施方案中，无机耐火材料层的沉积是通过首先在低温将非反应性金属如铝薄膜沉积到反应性阴极上而进行的。在此层之后，同样在低温再沉积上包含无机耐火材料如陶瓷例如氮化硅或氧化硅薄膜。两层结构是优选的。当在低温，如低于约 300℃ 沉积这些层时，它们一般包含微小的针孔。如果只单独使用一层金属层作封装，潮气和氧将能够穿透这些针孔并损害装置的性能。但是，因为在两层中刚好同一个位置都出现针孔的可能性很小，使用双层，即非反应性金属层及随后的耐火薄膜可防止潮气和氧接触装置中的反应性材料。甚至在低于 100℃ 下进行层沉积也是同样情况。

25 在本发明的一个优选实施方案中，将非反应性金属层压制成横穿装置的成行形式。通过在行和列的交叉处形成像素，这一几何形状通常用于制造矩阵式显示器。在该实施方案中有害的潮气和氧可在非反应性金属行的边缘接触装置中的反应性组分。在本发明的该实施方案中随后沉积的陶瓷膜可防止潮气和氧接触反应性金属。

30 在另一个优选的实施方案中，非反应性金属层和陶瓷薄膜层之后还有一个由包围在装置周边的环氧树脂框固定的薄盖板。这个盖板为防止周围潮气和氧提供额外的保护。这个盖板可由能对潮气和氧提供足够阻挡的任何材料制成。盖板的一些实例为塑料、玻璃、陶瓷及其它非反应性金属。

图。

图 9 显示了图 8 所示装置的活性区域示意图。该特殊实施方案也显示在上面的图 4 和下面的实施例 4 中。在该情况中装置暴露在 50℃ 95% 相对湿度下 900 小时。注意到用这种方法包装的装置没有显示象素发光面积的减少，即使是长期暴露在高相对湿度下。而且，应该注意到在用本方法包装的装置上看不到其它的瑕疵或侵入发光区域的“黑点”等。

优选实施方案描述

图 1 显示了本发明的一个优选实施方案。图 1 显示了发光装置的横截面图，该装置由基底 18 组成，基底 18 上沉积有透明的阳极层 16。阳极 16 之后是一层或多层聚合物层 14 及阴极金属层 12。在图 1 所示的实施方案中，装置由保护敏感性阴极金属层和聚合物层的陶瓷薄膜保护层所覆盖。

图 2 显示了本发明的另一个实施方案。图 2 显示了由基底 34、其后的阳极 30、聚合物层 28 和阴极 26 组成的装置的横截面图。陶瓷薄膜保护层 24 保护该装置。保护层 24 被密封在一个空腔中，该空腔中充满了惰性气体 21 如氮或氩。盖板 22 和环氧树脂周边密封 20 形成该空腔。

图 3 显示了本发明的另一个实施方案。图 3 显示了由基底 52、其后的阳极 50、光活性聚合物层 48 和阴极 46 组成的装置的横截面图。该装置由陶瓷薄膜保护层 44 保护。保护层 44 被其后是盖板 42 的环氧树脂层 20 覆盖。

图 4 显示了本发明的另一个实施方案。图 4 显示了由基底 76、其后的阳极 74、活性聚合物层 72 和阴极 70 组成的装置的横截面图。在本发明的该实施方案中陶瓷薄膜 68 用于形成环绕装置中的对空气敏感组分的框。在该框 68 的顶部形成与陶瓷薄膜 68 同样框形的薄膜金属层 64。在盖板 66 上形成另一也与陶瓷薄膜 68 同样形状的金属层 60。使用金属焊料 62 将盖板 66 沿全部周边连结在装置上。为了便于焊接，在盖板上形成一层金属层 60。该金属层 60 的形状与装置的金
属层 64 和陶瓷薄膜框 68 的形状相匹配。焊接是在惰性气氛中进行的，以形成充满惰性气体 78 如氮或氩的空腔。

也没有侵入点。此外应该注意到在用本方法包装的装置上看不到其它的瑕疵如“黑点”。

根据本发明陶瓷薄膜用于防止环境潮气和氧与装置的电极及聚合物层接触，这些组成为电活性和化学活性的。无机耐火材料由一种或多种氧化物和/或氮化物组成。这些材料一般选自 IIIb 和 IVb 族元素的全部和部分氧化物和氮化物。它们包括硼、铝、硅、镓、锗、铟、锡、铟和铅的氧化物和氮化物。硅、铝、铟和锡是形成耐火氧化物和氮化物的优选金属，硅和铝且特别是硅是最优选的。

无机耐火层的厚度应该为约 $0.025\ \mu\text{m}$ 至几(10)微米，厚度为 $0.05\text{--}5$ 微米是优选的。

该结构的一个实施方案的横截面图示于图 1。陶瓷层必须是足够完整的以建立对潮气和氧的密封阻挡。如果可以形成足够高密度的薄膜，无机耐火材料如陶瓷材料例如氮化硅(Si_3N_4)、硅—氧化物(SiO)或硅二氧化物(SiO_2)可以显示必要的阻挡性能。但是，过去为了获得这类材料的致密薄膜，必须在高温，一般超过 400°C 沉积薄膜。最近已证明在薄膜沉积期间使用高密度等离子体可在低于 150°C 制造高密度薄膜。这些较低的沉积温度使我们可以考虑使用陶瓷薄膜作为聚合物发光装置中的保护阻挡层。在这些低沉积温度下，通常不可能获得完全没有微小针孔的薄膜。但是，可以产生针孔密度小于 ~ 10 个针孔/ cm^2 的陶瓷薄膜。因为这种针孔密度不能为聚合物发光装置提供密封封接，所以令人惊讶和出人意料的是通过将这些薄陶瓷膜与由低逸出功金属如钙、钡或铯的非常薄层($\sim 1\text{--}100\ \text{nm}$)组成的阴极金属结构结合、然后再加上较厚层($> 1\text{--}100\ \text{nm}$)如 $100\text{--}10,000\ \text{nm}$ 特别是 $100\text{--}1,000\ \text{nm}$ 的非反应性金属如铝、铜或银，可以获得极低针孔密度($\ll 0.1$ 个针孔/ cm^2)。虽然陶瓷层和阴极金属膜的针孔密度均在 $1\text{--}10$ 个针孔/ cm^2 的范围，但这些针孔是极小的，一般直径 $\ll 10\ \mu\text{m}$ 。因此，这些针孔上下连通出现在彼此表面上同一处的可能性极低，使得整个叠层的针孔密度远远小于 0.1 个针孔/ cm^2 。

保护层是使用低温沉积方法形成的。低温是指在基底温度低于约 400°C ，例如低于 350°C 时沉积层的方法。如果基底足够冷则喷镀，包括反应性喷镀即可达到此目的。等离子体增强化学蒸汽沉积法是一种

发光聚合物材料涂布整个装置。实例包括 OC1C10-PPV 和 MEH-PPV 及相关的可溶性 PPV 衍生物。接下来沉积由低逸出功金属的薄层组成的阴极金属，然后沉积铝层(加入铝层只是为了保护更易反应的 Ca 层)。将阴极层压制成行；所述行与其下层的阳极列呈垂直取向。在该实施例中形成 30 行。由此在每个列-行交叉点形成发光象素。因此本实施例中显示器由 1800 个象素组成。为了防止环境空气中潮气和氧与阴极中低逸出功金属反应，用氮化硅的薄层(~1 微米)涂布整个装置。使用等离子体增强化学蒸汽沉积法(PECVD)进行涂布。通过利用高密度等离子体，显示器只在 85℃ 就可进行这一沉积。将显示器暴露在此较低温度不会引起明显损害，但还是形成了低针孔密度的氮化硅薄膜。该氮化硅薄膜与铝保护层一起形成近距密封以防止环境空气中的潮气和氧接触铝层下面的反应性金属。该实施例中所述装置的横截面图示于图 1 中。图 6 显示了当暴露在高湿度时无保护的装置中象素的降解。图 7 显示了如本实施例所述密封的装置。注意到在氮化硅涂布装置的发光象素的水平边缘处观察不到明显的降解。

实施例 2

在该实施例中，如实施例 1 所述制备聚合物发射显示器。沉积氮化硅层之后另外再施加盖板。该盖板由薄(0.7 mm)玻璃板组成。使用环氧树脂周边密封将该盖板连结在装置上。环氧树脂密封位于氮化硅层周边外。密封是在惰性气体环境即包含氩气(或者也可使用氮气)的可控气氛干燥箱中进行的。施用这第二密封的目的是通过增加环境空气中潮气接触到显示器阴极中低逸出功金属的时间来进一步提高装置的寿命。环境空气中的潮气必须首先透过环氧树脂密封并随后通过氮化硅层中的任意针孔或瑕疵扩散。这类装置的横截面图示于图 2 中。

实施例 3

在该实施例中，如实施例 1 所述制备聚合物发射显示器。沉积氮化硅层之后另外再施加盖板。该盖板由薄(0.7 mm)玻璃板组成。使用均匀分布的环氧树脂层将该盖板连结在装置上。环氧树脂密封位于氮化硅层周边外。密封是在惰性气体环境即包含氩气(或者也可使用氮气)的可控气氛干燥箱中进行的。施用这第二密封的目的是通过增加

说明书附图

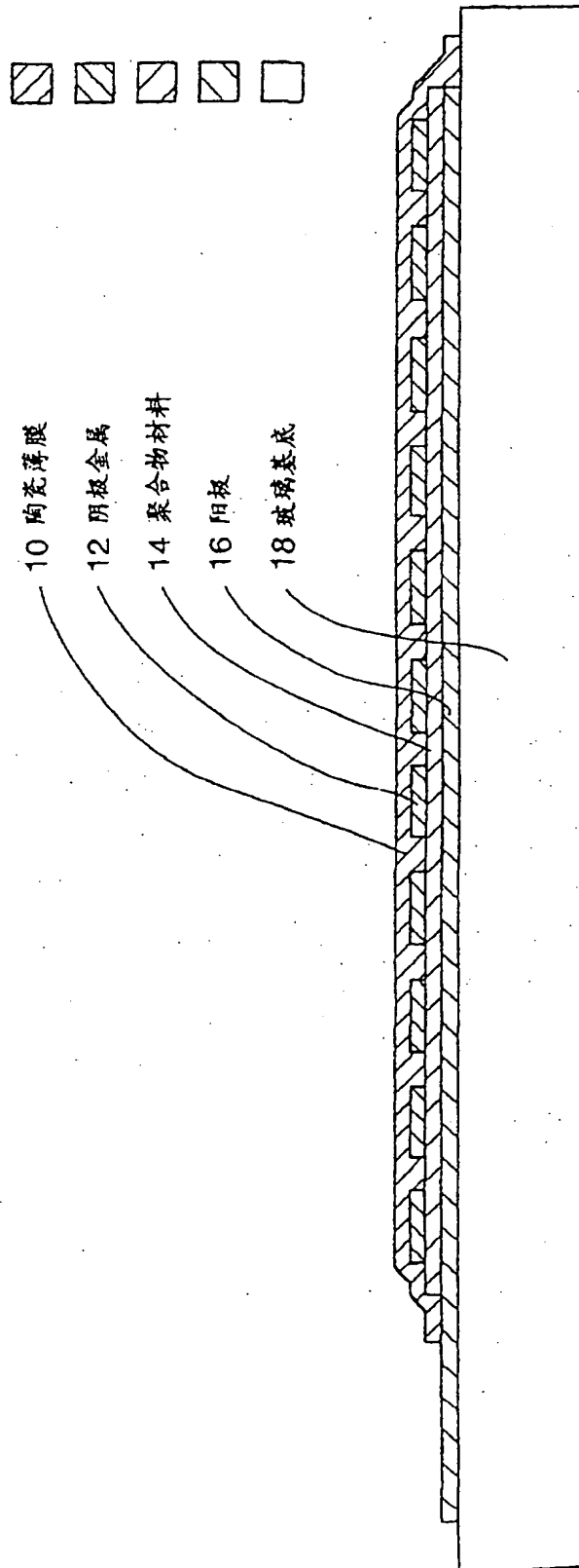


图 1

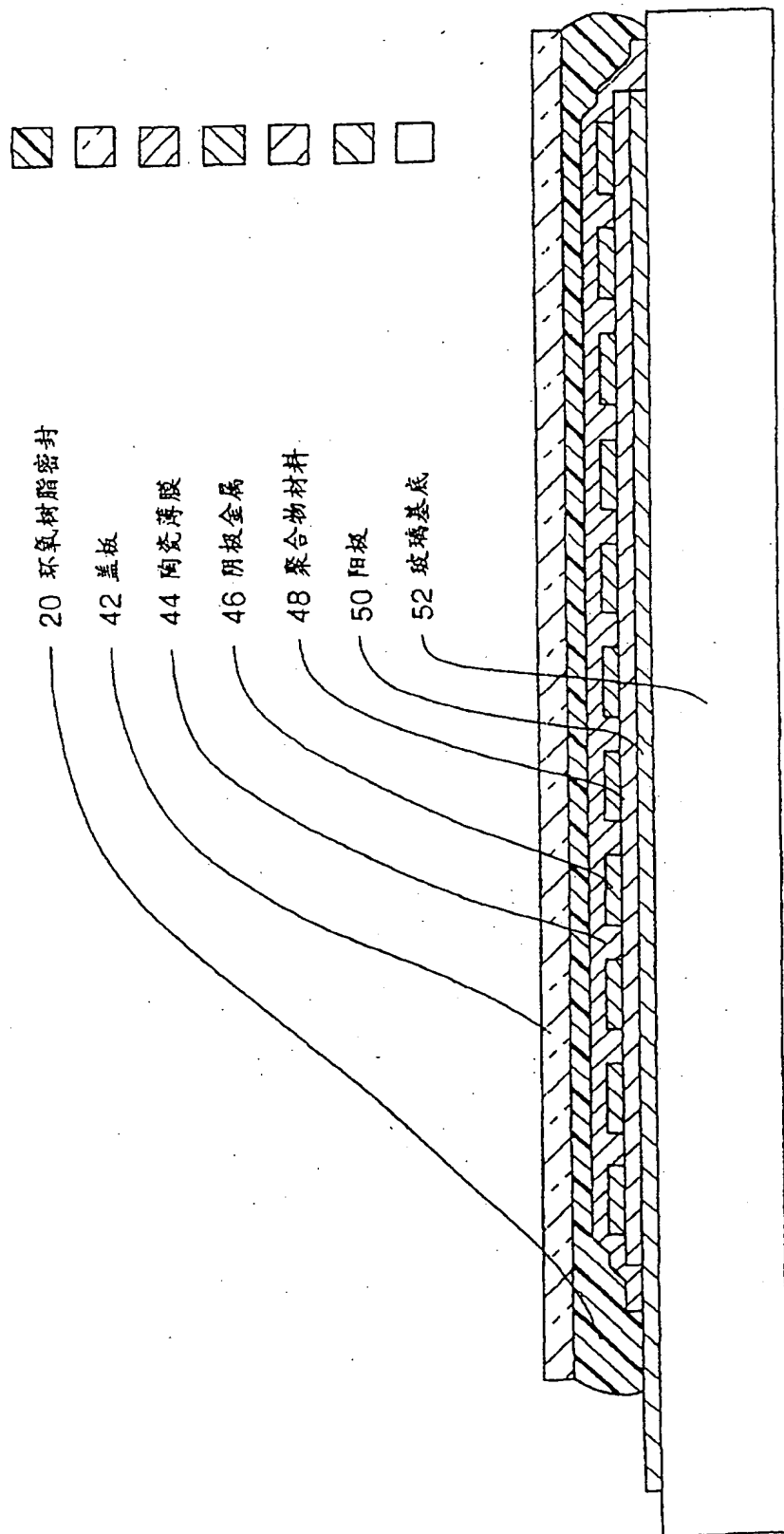


图 3

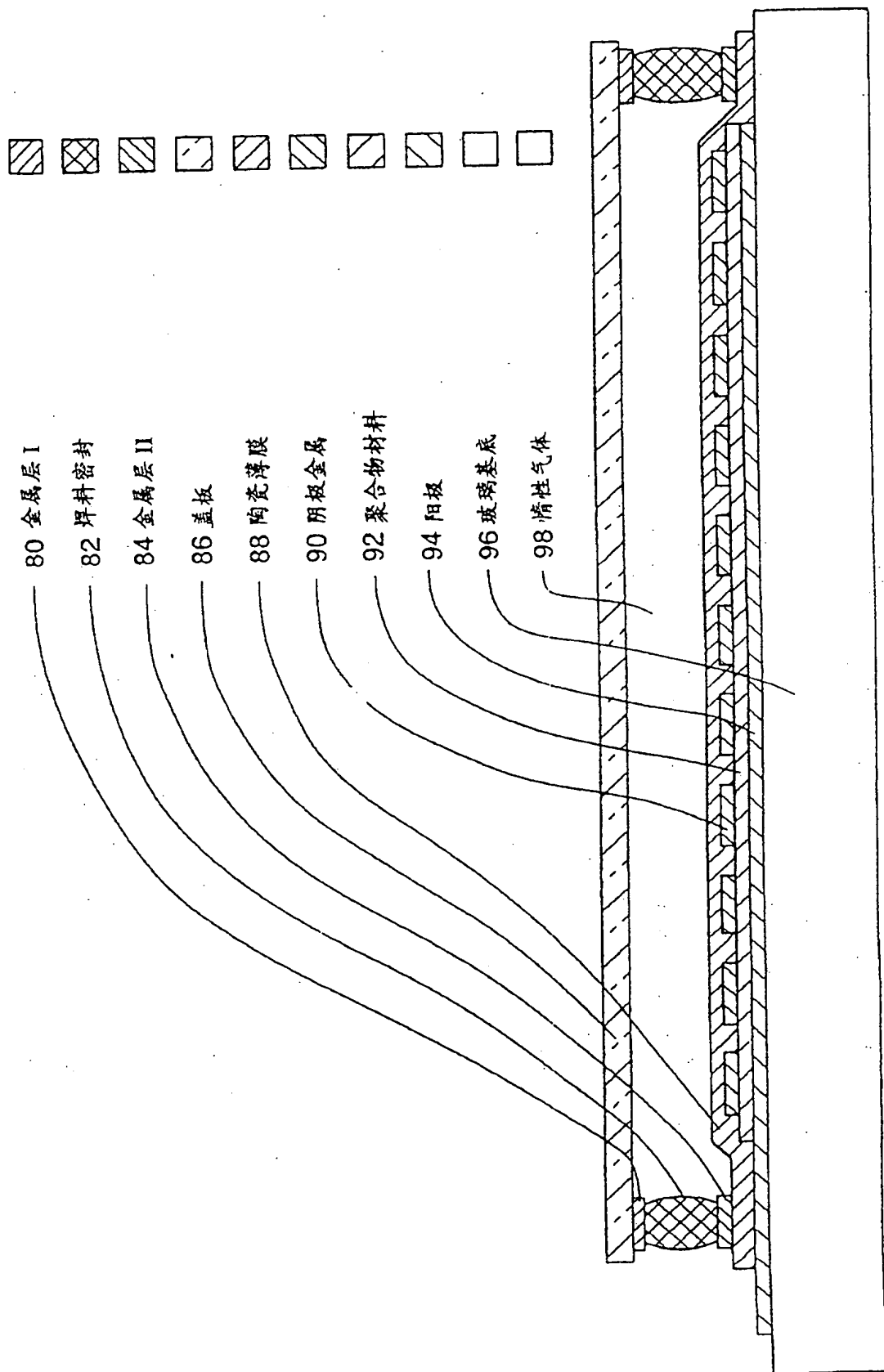


图 5

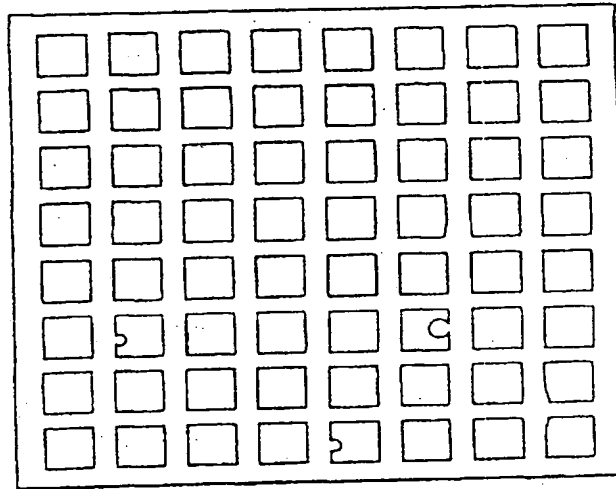


图 7

带有保护层聚合物发光显示器暴露在50℃ 95%相对
湿度下288小时后

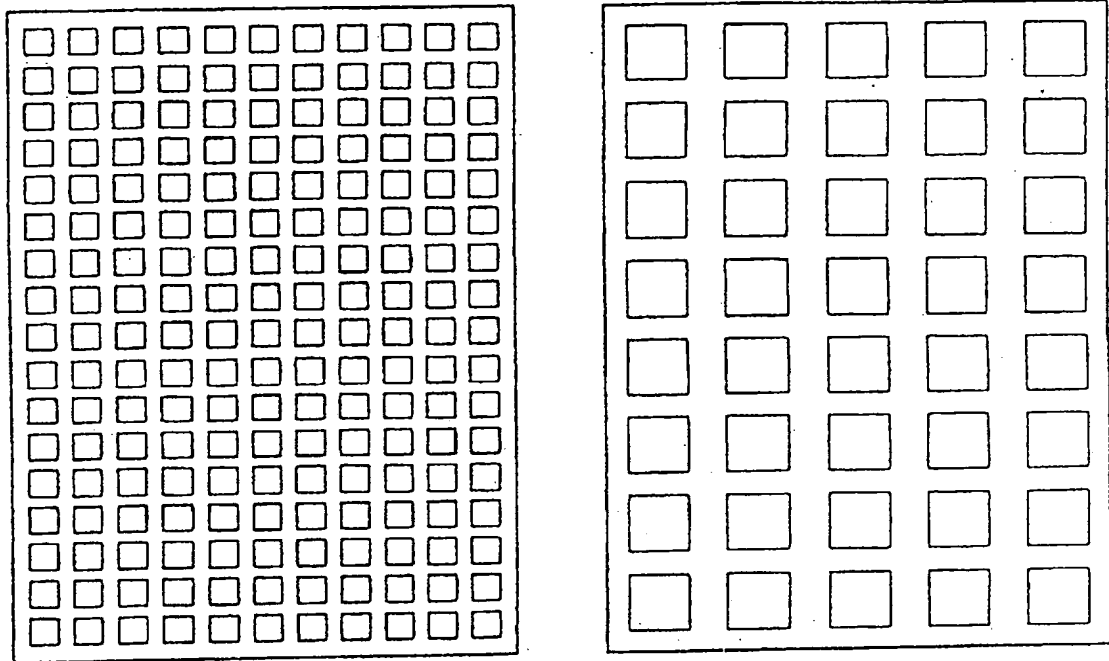


图 9

用陶瓷框密封包装的聚合物发光显示器
暴露在50℃ 95%相对湿度900小时后